

PATIAL ENGLISH TRANSLATION OF JAPANESE LAID-OPEN  
PATENT PUBLICATION NO. 7-138562

Claim 1: An organic electroluminescent element  
5 comprising at least an organic hole transport layer and  
an organic light-emitting layer over a substrate and  
sandwiched by an anode and a cathode, wherein said  
organic hole transport layer comprises an aromatic  
diamine represented by general formula (I) below:  
10 **equation**  
(in the formula,  $R^1$ - $R^{16}$  are, independently from each  
other, a hydrogen atom, a halogen atom, a hydroxy group,  
a saturated or unsaturated aliphatic hydrocarbon group  
that may be substituted, an aromatic hydrocarbon group  
15 that may be substituted, an alkoxy group that may be  
substituted, an aryloxy group that may be substituted,  
a dialkylamino group that may be substituted, or a  
diarylamino group that may be substituted.)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-138562

(43)Date of publication of application : 30.05.1995

(51)Int.Cl.

C09K 11/06  
H05B 33/14

(21)Application number : 05-290728

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 19.11.1993

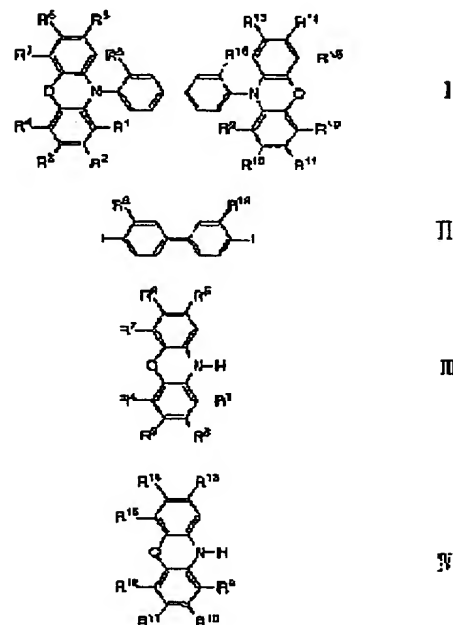
(72)Inventor : SATO YOSHIHARU  
ICHINOSAWA AKIKO  
KANAI HIROYUKI

## (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the element having a thermally stable thin-film structure and showing stable luminescent properties for a long time by using an aromatic diamine of a specified structure for the organic hole transport layer.

CONSTITUTION: The element is an organic electroluminescent element containing at least an organic hole transport layer and an organic luminescent layer sandwiched between an anode and a cathode on a base. The organic hole transport layer contains an aromatic diamine represented by formula I (wherein R1 to R16 are each H, halogen, hydroxyl, an aliphatic hydrocarbon group, an aromatic hydrocarbon group, alkoxy, aryloxy, dialkylamino or diarylamino). A compound of formula III can be obtained, for example, by subjecting an iodide of a biphenyl derivative of formula II and a phenoxazine derivative of formula IV to the Ullmann reaction and reacting the product with a phenoxazine derivative of formula IV in the same way.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3279014

[Date of registration] 22.02.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-138562

(43) 公開日 平成7年(1995)5月30日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 9 K 11/06

H 0 5 B 33/14

識別記号

Z 9159-4H

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平5-290728

(22) 出願日 平成5年(1993)11月19日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 佐藤 佳晴

神奈川県横浜市緑区鳴志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(72) 発明者 市野澤 晶子

神奈川県横浜市緑区鳴志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(72) 発明者 金井 浩之

神奈川県横浜市緑区鳴志田町1000番地 三

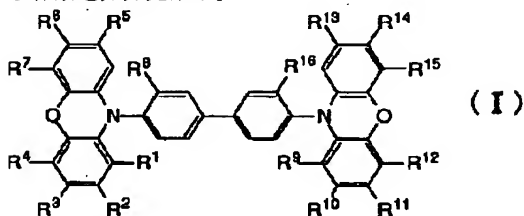
菱化成株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

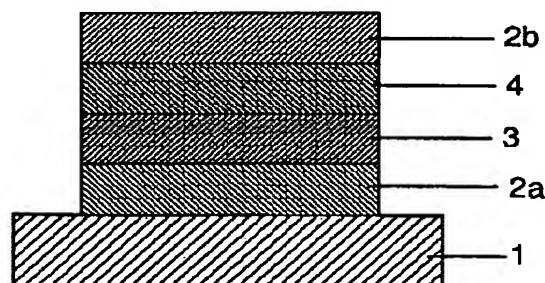
(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 基板上に、陽極及び陰極により挟持された有機正孔輸送層及び有機発光層を少なくとも含む有機電界発光素子であって、前記有機正孔輸送層が、下記一般式 (I) で示される芳香族ジアミン含有することを特徴とする有機電界発光素子。



(式中、R<sup>1</sup> 乃至 R<sup>16</sup> は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、いずれも置換基を有していてもよい飽和あるいは不飽和の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジアルキルアミノ基又はジアリールアミノ基を表す。)

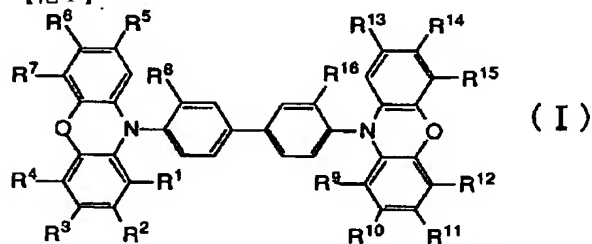
【効果】 熱的に安定な優れた発光特性を示す有機電界発光素子を得ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に、陽極及び陰極により挟持された有機正孔輸送層及び有機発光層を少なくとも含む有機電界発光素子であって、前記有機正孔輸送層が、下記一般式 (I) で示される芳香族ジアミン含有することを特徴とする有機電界発光素子。

## 【化 1】



(式中、 $R^1$  乃至  $R^{16}$  は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、置換基を有していてもよい飽和あるいは不飽和の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいジアルキルアミノ基又は置換基を有していてもよいジアリールアミノ基を表す。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは、有機化合物からなる発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、薄膜型の電界発光 (EL) 素子としては、無機材料の II-VI 族化合物半導体である  $ZnS$ 、 $CaS$ 、 $SrS$  等に、発光中心である  $Mn$  や希土類元素 ( $Eu$ 、 $Ce$ 、 $Tb$ 、 $Sm$  等) をドーピングしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製した EL 素子は、

- 1) 交流駆動が必要 (50~1000 Hz)、
  - 2) 駆動電圧が高い (~200 V)、
  - 3) フルカラー化が困難 (特に青色が問題)、
  - 4) 周辺駆動回路のコストが高い、
- という問題点を有している。

【0003】 しかし、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いた EL 素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるために電極からのキャリア注入の効率向上を目的とした電極種類の最適化を行い、芳香族ジアミンからなる有機正孔輸送層と 8-ヒド

ロキシキノリンのアルミニウム錯体からなる有機発光層を設けた有機電界発光素子の開発 (Appl. Phys. Lett., 51 巻, 913 頁, 1987 年参照) により、従来のアントラセン等の単結晶を用いた電界発光素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされ、実用特性に近づいている。

【0004】 上記の材料の他にも、有機発光層の材料として、ポリ (p-フェニレンビニレン) (Nature, 347 巻, 539 頁, 1990 年; Appl. Phys. Lett., 61 巻, 2793 頁, 1992 年参照)、ポリ [2-メトキシ、5-(2'-エチルヘキソキシ)-1,4-フェニレンビニレン] (Appl. Phys. Lett., 58 巻, 1982 頁, 1991 年、Thin Solid Films, 216 巻, 96 頁, 1992 年、Nature, 357 巻, 477 頁, 1992 年参照)、ポリ (3-アルキルチオフェン)

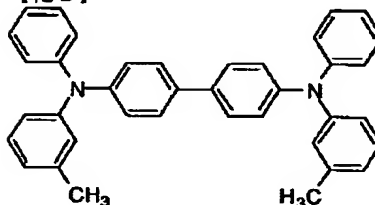
(Jpn. J. Appl. Phys., 30 巻, L1938 頁, 1991 年、J. Appl. Phys., 72 巻, 564 頁, 1992 年参照) 等の高分子材料の開発や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に発光材料と電子移動材料を混合した素子 (応用物理, 61 巻, 1044 頁, 1992 年参照) の開発も行われている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 有機電界発光素子の最大の問題点は、駆動時の寿命である。素子の寿命を短くしている要因はいくつか存在するが、有機層の薄膜形状の劣化が支配的である。この薄膜形状の劣化は、素子駆動時の発熱による有機非晶質膜の結晶化 (又は凝集) 等に起因すると考えられている。この耐熱性の低さは材料のガラス転移温度 ( $T_g$ ) 及び融点の低さに由来する。低分子量 (分子量が 400 から 600 程度) の化合物、特に正孔輸送材料については、融点及び  $T_g$  が低いものが多い。これまでに有機電界発光素子の正孔輸送材料として用いられている代表的芳香族ジアミン化合物を以下に示す。

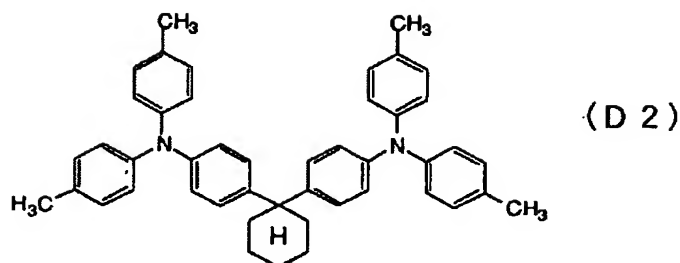
## 【0006】

## 【化 2】



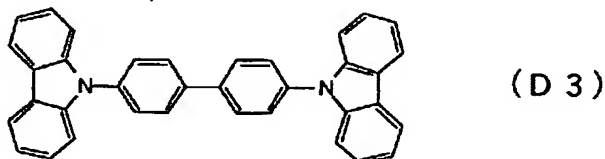
## 【0007】

## 【化 3】



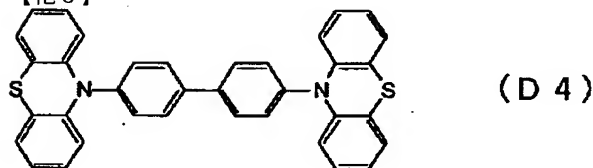
【0008】芳香族ジアミン (D1)、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン (通常TPDと呼ばれる) の融点は167℃、T<sub>g</sub>は60℃であり、芳香族ジアミン (D2) の融点は183℃、T<sub>g</sub>は78℃である (J. Phys. Chem., 97巻, 6240頁, 1993年参照)。他の芳香族ジアミン化合物については、-23~82℃ (米国特許第4, 127, 412号参照)、39~78℃ (第51回応用物理学会, 28a-PB-3, 1990年参照) というガラス転移温度が報告されている。一般に融点とT<sub>g</sub>の間には相関があり、高いT<sub>g</sub>を有する材料は高い融点を有し、これまでに報告されている芳香族ジアミン化合物は250℃以下の融点を有するものが殆どで高いT<sub>g</sub>は望めず、結果として耐熱性も期待できなかった。

【0009】上記に示したような化合物から形成される



【0011】

【化5】



【0012】D3の融点は283℃、D4の融点は320℃と高いものの、イオン化ポテンシャルが各々、5.86 eV、5.45 eVであり、これまでに使われてきているTPD (D1) の5.15 eVと比べて高く、結果として駆動電圧が高くなり、有機電界発光素子の正孔輸送材料としては好ましくない。一方、低分子量化合物の代わりに高分子材料を有機電界発光素子の有機正孔輸送層として用いる試みも行われている。ポリビニルカルバゾール (電子情報通信学会技術研究報告, OME90-38, 1990年参照)、ポリシラン (Appl. Phys. Lett., 59巻, 2760頁, 1991年参照)、ポリフォスファゼン (第42回高分子学会年次大会, 1-8-07及び1-8-08, 1993年参照) 等が報告されているが、ポリビニルカルバゾールは

有機非晶質薄膜では、温度上昇により結晶化が加速され、結果として島状の凝集構造を示すものが多い。このような結晶化が起こると、素子の発光特性の劣化として、発光効率の低下、ダークスポットと呼ばれる非発光部分の発生、短絡等の現象が現われ、最終的には駆動寿命の低下につながる。素子の駆動時以外でも、素子作製時において、蒸着、ベーキング (アニール)、配線、封止等の工程で温度上昇が見込まれるので、融点としては250℃以上、T<sub>g</sub>は100℃以上であることが望ましい。融点及びT<sub>g</sub>を上げる目的で、分子の構造をリジッドなものとして検討され、以下に示す芳香族ジアミン化合物 (D3、D4) が合成されている (日本化学会第65春季年会, 3C6, 43, 1993年参照)。

【0010】

【化4】

200℃と高いT<sub>g</sub>を有するがトラップ等の問題があり耐久性は低く、ポリシランは光劣化等により駆動寿命が数秒と短く、ポリフォスファゼンはイオン化ポテンシャルが高く従来の芳香族ジアミンを凌ぐ特性は示していない。この他に、芳香族ジアミン化合物をポリカーボネートやポリメチルメタクリレート (PMMA) に30から80重量%分散させた正孔輸送層も検討されている (Jpn. J. Appl. Phys., 31巻, L960頁, 1992年参照)、低分子化合物が可塑剤として作用しT<sub>g</sub>を下げ、素子特性も芳香族ジアミン化合物と比較して低下している。

【0013】上述の理由から、有機電界発光素子は実用化に向けて、素子の駆動寿命に大きな問題を抱えているのが実状である。

【0014】

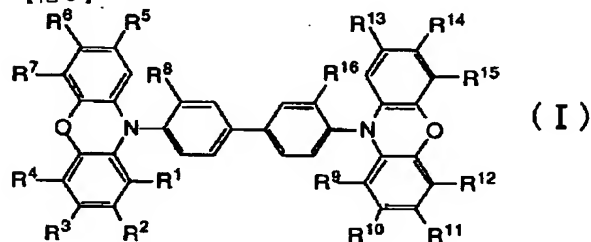
【課題を解決するための手段】本発明者等は上記実状に鑑み、長期間安定な発光特性を示す有機電界発光素子を提供することを目的として鋭意検討した結果、有機正孔輸送層が特定の芳香族ジアミンからなることが好適であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0015】即ち、本発明の要旨は、基板上に、陽極及

び陰極により挟持された有機正孔輸送層及び有機発光層を少なくとも含む有機電界発光素子であって、前記有機正孔輸送層が、下記一般式 (I) で表わされる芳香族ジアニンを含有することを特徴とする有機電界発光素子に存する。

【0016】

【化6】



【0017】(式中、 $R^1$  乃至  $R^{16}$  は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、置換基を有していてもよい飽和あるいは不飽和の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいジアルキルアミノ基又は置換基を有していてもよいジアリールアミノ基を表す。)

以下、本発明の有機電界発光素子について図面に従い説明する。図1は、本発明の有機電界発光素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1は基板、2a、2bは導電層、3は有機正孔輸送層、4は有機発光層を各々表わす。

【0018】基板1は、本発明の有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシート等が用いられるが、ガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリサルホン等の透明な合成樹脂基板が好ましい。基板1上には導電層2aが設けられるが、この導電層2aとしては通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、テルル等の金属、インジウム及び/又はスズの酸化物等の金属酸化物やヨウ化銅、カーボンブラック、あるいは、ポリ(3-メチルチオフェン)等の導電性高分子等により構成される。導電層の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法等により行われることが多いが、銀等の金属微粒子あるいはヨウ化銅、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末等の場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板上に塗布することにより形成することもできる。さらに、導電性高分子の場合は電解重合により直接基板上に薄膜を形成したり、基板上に塗布して形成することもできる(Appl. Phys. Lett., 60巻, 2711頁, 1992年参照)。上記の導電層は異なる物質で積層することも可能である。導電層2aの厚みは、必要とする透明性により異なるが、透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率が6

0%以上、好ましくは80%以上透過することが望ましく、この場合、厚みは、通常、5~1000nm、好ましくは10~500nm程度である。不透明でよい場合は導電層2aは基板1と同一でもよい。

【0019】図1の例では、導電層2aは陽極(アノード)として正孔注入の役割を果たすものである。一方、導電層2bは陰極(カソード)として、有機発光層4に電子を注入する役割を果たす。導電層2bとして用いられる材料は、前記導電層2a用の材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行なうには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、アルミニウム、銀等の適当な金属又はそれらの合金が用いられる。導電層2bの膜厚は通常、導電層2aと同様である。また、図1には示してはいないが、導電層2bの上にさらに基板1と同様の基板を設けることもできる。但し、導電層2aと2bの少なくとも一方は透明性の良いことがEL素子としては必要である。このことから、導電層2aと2bの一方は、10~500nmの膜厚であることが好ましく、透明性の良いことが望まれる。

【0020】導電層2aの上には有機正孔輸送層3が設けられるが、正孔輸送材料としては、耐熱性の観点から高い融点又は高いTgを有することの他に、導電層2aからの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性にすぐれ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。本発明の有機電界発光素子は上記の有機正孔輸送材料として前記一般式(I)で表わされる化合物から選ばれた1種又は2種以上の混合物を含有することを特徴とする。

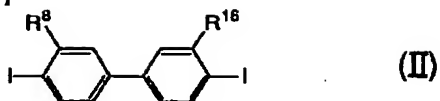
【0021】前記一般式(I)において、好ましくは、 $R^1$  乃至  $R^{16}$  は、各々独立して、水素原子；ハロゲン原子；水酸基；メチル基、エチル基等の炭素数1~6のアルキル基； $\alpha$ -ハロアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；フェニル基、ビフェニル基等の芳香族炭化水素基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1~6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1~6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基等のアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基であり、飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基は置換基を有していてもよい。

【0022】一般式(I)で表される化合物は、通常、以下の経路で合成される。下記一般式(II)

【0023】

7

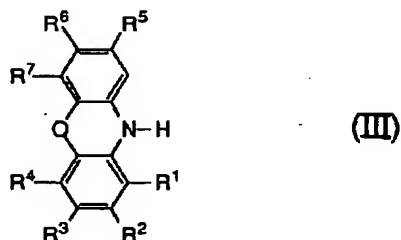
【化 7】



【0024】で表されるビフェニル誘導体のヨウ化物と  
下記一般式 (III)

【0025】

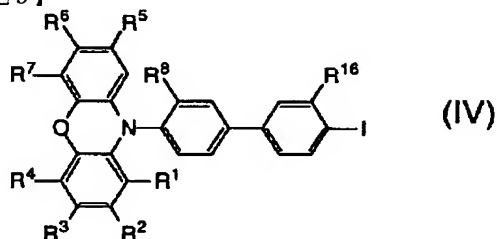
【化 8】



【0026】で表されるフェノキサジン誘導体をUllmann反応 (Organic Synthesis, 1巻, 544頁) にて反応させ、生成した下記一般式 (IV)

【0027】

【化 9】

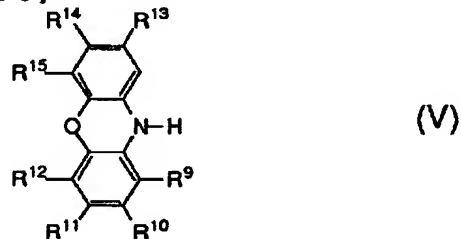


8

【0028】で表される1置換体をカラムで分離した後に、下記一般式 (V)

【0029】

【化 10】



10

【0030】で表されるフェノキサジン誘導体と同様にUllmann反応させて目的の一般式 (I) で表される芳香族ジアミン化合物を得る。以上の合成例は非対称の芳香族ジアミンについての合成例であるが、対称な芳香族ジアミンの場合にはフェノキサジン誘導体 (II I) との反応だけで最終的な2置換体まで反応をすすめればよい。本発明においては、前記一般式 (I) に示す分子構造により、融点を250℃以上とすることができるとともに、イオン化ポテンシャルを5.3eV以下とすることができる。

20

【0031】前記一般式 (I) で表される芳香族ジアミンの好ましい具体例を表-1及び表-2に示すが、これらに限定するものではない。

【0032】

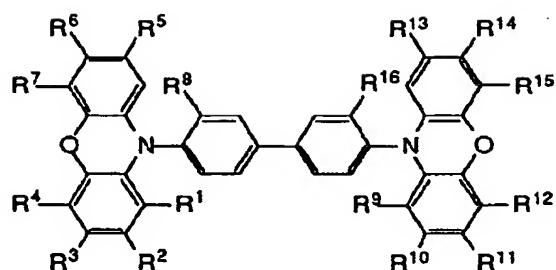
【表 1】

30

40

50

表-1



番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>
(1)	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
(2)	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
(3)	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
(4)	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-H	-H	-H
(5)	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-H	-H	-H
(6)	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-H
(7)	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-H	-H	-H	-H
(8)	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-H	-H	-H	-H
(9)	-H	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-H
(10)	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CH <sub>3</sub>
(11)	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-H	-H	-H	-CH <sub>3</sub>
(12)	-H	-CH=CH <sub>2</sub>	-H	-H	-H	-H	-H	-H
(13)	-H	-Cl	-H	-H	-H	-H	-H	-H
(14)	-H	-Cl	-H	-H	-Cl	-H	-H	-H
(15)	-H	-H	-H	-Cl	-H	-H	-Cl	-H
(16)	-H	-OCH <sub>3</sub>	-H	-H	-H	-H	-H	-H
(17)	-H	-CF <sub>3</sub>	-H	-H	-H	-H	-H	-H
(18)	-H	-COCH <sub>3</sub>	-H	-H	-H	-H	-H	-H
(19)	-H	-H	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-H	-H	-H	-H	-H

【0033】

40 【表2】



表-2

番号	R <sup>9</sup>	R <sup>10</sup>	R <sup>11</sup>	R <sup>12</sup>	R <sup>13</sup>	R <sup>14</sup>	R <sup>15</sup>	R <sup>16</sup>
(1)	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
(2)	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
(3)	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
(4)	-CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-H	-H	-H
(5)	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-H	-H	-H
(6)	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-H
(7)	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-H	-H	-H	-H
(8)	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H
(9)	-H	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	-H
(10)	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CH <sub>3</sub>
(11)	-H	-CH <sub>3</sub>	-H	-H	-H	-H	-H	-CH <sub>3</sub>
(12)	-H	-CH=CH <sub>2</sub>	-H	-H	-H	-H	-H	-H
(13)	-H	-Cl	-H	-H	-H	-H	-H	-H
(14)	-H	-Cl	-H	-H	-Cl	-H	-H	-H
(15)	-H	-H	-H	-Cl	-H	-H	-Cl	-H
(16)	-H	-OCH <sub>3</sub>	-H	-H	-H	-H	-H	-H
(17)	-H	-CF <sub>3</sub>	-H	-H	-H	-H	-H	-H
(18)	-H	-COCH <sub>3</sub>	-H	-H	-H	-H	-H	-H
(19)	-H	-H	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-H	-H	-H	-H	-H

【0034】前記一般式(1)からなる有機正孔輸送層3は塗布法あるいは真空蒸着法により前記導電層2a上に積層することにより形成される。塗布法の場合は、上記有機正孔輸送化合物を1種又は2種以上と必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や、レベリング剤等の塗布性改良剤等の添加剤を添加し溶解した塗布溶液を調整し、スピンコート法等の方法により導電層2a上に塗布し、乾燥して有機正孔輸送層3を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、50重量%以下が好ましい。

【0035】真空蒸着法の場合には、有機正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで10<sup>-6</sup>Torrにまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボと向き合って置かれた基板上に層を形成する。有機正孔輸送層を形成する場合、さらに、アクセプタとして、芳香族カルボン酸の金属錯体及び／又は金属塩(特開平4-320484号公報参照)、ベンゾフェノン誘導体及びチオベンゾフェノン誘導体(特開平4-106977号

参照)、フラーレン類(特開平4-144479号参照)を10<sup>-3</sup>~10重量%の濃度でドーブして、フリーキャリアとしての正孔を生成させ、低電圧駆動とすることが可能である。

【0036】以上のようにして形成される有機正孔輸送層3の膜厚は、通常、10~300nm、好ましくは30~100nmである。有機正孔輸送層3の上には有機発光層4が設けられるが、有機発光層4は、電界を与えられた電極間において陰極からの電子を効率よく有機正孔輸送層の方向に輸送することができる化合物より形成される。有機発光層4に用いられる化合物としては、導電層2bからの電子注入効率が高く、かつ、注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。そのためには、電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れトラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。また、正孔と電子の再結合の際に発光をもたらす役割も求められる。さらに、均一な薄膜形状を与えることも素子の安定性の点で重要である。

【0037】有機発光層の材料としては、テトラフェニルブタジエン等の芳香族化合物(特開昭57-5178

30

40

50

1号公報参照)、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体等の金属錯体(特開昭59-194393号公報、米国特許第5,151,629号、米国特許第5,141,671号参照)、シクロペンタジエン誘導体(特開平2-289675号公報参照)、ペリノン誘導体(特開平2-289676号公報参照)、オキサジアゾール誘導体(特開平2-216791号公報参照)、ビススチリルベンゼン誘導体(特開平1-245087号公報、特開平2-222484号公報参照)、ペリレン誘導体(特開平2-189890号公報、特開平3-791号公報参照)、クマリン化合物(特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報参照)、希土類錯体(特開平1-256584号公報参照)、ジスチリルピラジン誘導体(特開平2-252793号公報参照)、p-フェニレン化合物(特開平3-33183号公報参照)、チアジアゾロピリジン誘導体(特開平3-37292号公報参照)、ピロロピリジン誘導体(特開平3-37293号公報参照)、ナフチリジン誘導体(特開平3-203982号公報参照)等が挙げられる。これらの化合物は、単独で使用してもよい、必要に応じて、各々、混合して使用してもよい。

【0038】有機発光層4の膜厚は、通常、10~200nm、好ましくは30~100nmである。素子の発光効率を向上させるとともに発光色を変える目的で、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザ用蛍光色素をドー

【0042】等のオキサジアゾール誘導体( Appl. Phys. Lett., 55巻, 1489頁, 1989年; Jpn. J. Appl. Phys., 31巻, 1812頁, 1992年)やそれらをPMMA等の樹脂に分散した系( Appl. Phys. Lett., 61巻, 2793頁, 1992年)、又は、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛等が挙げられる。電子輸送層の膜厚は、通常、5~200nm、好ましくは10~100nmである。また、同じく、上記の層構成で、界面層は陰極と有機層とのコンタクトを向上させるためのもので、芳香族ジアミン化合物(特願平5-48075号参照)、キナクリドン化合物(特願平5-116204号参照)、ナフタセン誘導体(特願平5-116205号参照)、有機シリコン化合物(特願平5-116206号参照)、有機リン化合物(特願平5-116207号参照)等が挙げられる。界面層の膜厚は、通常、2~100nm、好ましくは5~30nmである。界面層を設ける代わりに、有機発光層及び電子輸送層の陰極界面近傍に上記界面層材料を50モル%以上含む領域を設けてもよい。

【0043】本発明においては、有機正孔輸送層を特定の芳香族ジアミンで構成することにより、耐熱性のあ

ぶすること( J. Appl. Phys., 65巻, 3610頁, 1989年参照)も行われている。本発明においても、上記の有機発光層4にレーザ色素等の有機蛍光体をさらに10<sup>-3</sup>~10モル%ドーブすることにより、素子の発光特性をさらに向上させることができる。本発明の有機電界発光素子の構造としては、以下に示すような層構成のものが挙げられる。

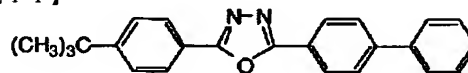
【0039】

【表3】陽極/有機正孔輸送層/有機発光層/陰極  
陽極/有機正孔輸送層/有機発光層/電子輸送層/陰極  
陽極/有機正孔輸送層/有機発光層/界面層/陰極  
陽極/有機正孔輸送層/有機発光層/電子輸送層/界面層/陰極

上記の層構成で、電子輸送層は素子の効率をさらに向上するためのものであり、有機発光層の上に積層される。この電子輸送層に用いられる化合物には、陰極からの電子注入が容易で、電子の輸送能力がさらに大きいことが要求される。このような電子輸送材料としては、

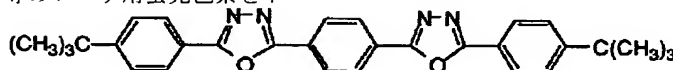
【0040】

【化11】



【0041】

【化12】



る、長期の駆動に対しても安定した発光特性を示す素子を得ることができる。尚、図1とは逆の構造、すなわち、基板上に導電層2b、有機発光層4、有機正孔輸送層3、導電層2aの順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。同様に、前記各層構成とは逆の構造に積層することも可能である。

【0044】

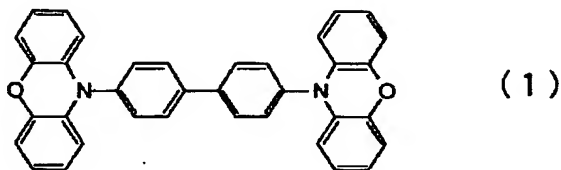
【実施例】次に、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

芳香族ジアミン(表-1の番号(1))の製造例  
4, 4'-ジヨードビフェニル5.0g、フェノキサジン4.97g、炭酸カリウム2.51g、ヨウ化銅0.23gを50mlのニトロベンゼンに加え、窒素下、200℃で24時間反応させた。析出した黄色の反応生成物をろ過し、脱塩水で2回洗浄後、トルエンで洗浄し、アセトンで洗浄して乾燥後、2.53gの白色粉末を得た。収率は40%であった。この生成物のうち1.0gを昇華精製して融点を測定したところ345℃と高い融点を示した。質量分析で分子量が516であり、さらに

IRスペクトル、NMRスペクトルにより、以下の構造式(1)に示す芳香族ジアミンであることを確認した。

【0045】

【化13】



#### 【0046】実施例1

ガラス基板をアセトンで超音波洗浄、純水で水洗、イソプロピルアルコールで超音波洗浄、乾燥窒素で乾燥した後、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}$  Torr以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。上記装置内に配置されたセラミックるつぽに入れた、前記構造式(1)で示される芳香族ジアミン化合物を、るつぽの周囲のタンタル線ヒーターで加熱して蒸着を行った。この時のるつぽの温度は、 $160 \sim 170^\circ\text{C}$ の範囲で制御した。蒸着時の真空度は $2 \times 10^{-6}$  Torrであり、蒸着時間7分で膜厚110nmの薄膜を得た。この薄膜試料のイオン化ポテンシャルを理研計器(株)製の紫外線電子分析装置(AC-1)を用いて測定したところ、5.28eVと低い値を示した。また、この薄膜試料を大気中で70日間保存しても、膜の形状は均一なままで安定であった。

#### 【0047】比較例1

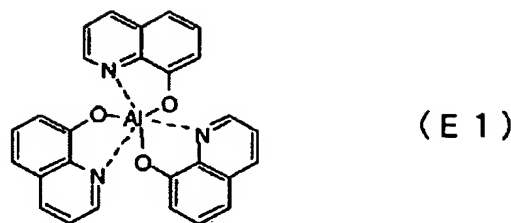
蒸着原料として芳香族ジアミン(D3)を用いたこと以外は実施例1と同様にしてガラス基板上に薄膜を形成した。この薄膜試料は大気中3日保存後に結晶化が起きて、均一な薄膜形状は失われた。

#### 【0048】実施例2

有機正孔輸送層と有機発光層の積層膜を以下の方法で作製した。ガラス基板上にインジウム・スズ酸化物(ITO)透明導電膜を120nm堆積したものをアセトンで超音波洗浄、純水で水洗、イソプロピルアルコールで超音波洗浄、乾燥窒素で乾燥、UV/オゾン洗浄を行った後、実施例1と同様にして前記構造式(1)で示される芳香族ジアミン化合物からなる有機正孔輸送層を60nmの膜厚で形成した。さらに、有機発光層の材料として、以下の構造式に示すアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体; $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ を有機正孔輸送層と同様にして別のセラミックるつぽから蒸発させた。

【0049】

【化14】



【0050】この時のるつぽの温度は $290 \sim 310^\circ\text{C}$ の範囲で制御し、蒸着時の真空度は $2 \times 10^{-6}$  Torr、蒸着時間は3分30秒であった。このようにして、膜厚75nmの有機発光層を有機正孔輸送層の上に積層した。上記のITOガラス基板上の積層膜を蒸着後、真空蒸着装置から取り出して、電子顕微鏡(SEM)による観察(2万倍)を行ったところ、均一性に優れ欠陥のない膜であった。この積層膜を真空電気炉内に入れて、 $10^{-4}$  Torrの真空度で、 $83^\circ\text{C}$ で1時間加熱後、再びSEM観察を行ったが、一様で欠陥のない膜構造に変化はなかった。

#### 【0051】比較例2

有機正孔輸送層材料として、芳香族ジアミン(D1)を真空蒸着法により膜厚60nmで形成したこと以外は、実施例2と同様にしてITOガラス基板上に有機正孔輸送層/有機発光層からなる積層膜を作製した。

【0052】この積層膜のSEM観察(2万倍)を行ったところ、100nm程度の大きさを有するポイド状の欠陥が $84 \mu\text{m}^2$ 当りに15個の数密度で観測された。上記積層膜を実施例2と同様にして真空電気炉内で $83^\circ\text{C}$ 、1時間の条件で加熱したところ、目視でもはっきりと判明する程度にまで膜が白濁して凝集が激しく起きていた。

#### 【0053】実施例3

図1に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。ガラス基板上にインジウム・スズ酸化物(ITO)透明導電膜を120nm堆積したものをアセトンで超音波洗浄、純水で水洗、イソプロピルアルコールで超音波洗浄、乾燥窒素で乾燥、UV/オゾン洗浄を行った後、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}$  Torr以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。実施例2と同様にして、芳香族ジアミン(1)からなる有機正孔輸送層(膜厚60nm)を形成後、アルミニウム錯体(E1)からなる有機発光層(膜厚75nm)を積層した。

【0054】最後に、陰極として、マグネシウムと銀の合金電極を2元同時蒸着法によって膜厚150nmで蒸着した。蒸着はモリブデンボートを用いて、真空度は $4 \times 10^{-6}$  Torr、蒸着時間は4分20秒で光沢のある膜が得られた。マグネシウムと銀の原子比は10:1、5であった。このようにして作製した有機電界発光素子のITO電極(陽極)にプラス、マグネシウム・銀合金電極(陰極)にマイナスの直流電圧を印加してすると、

この素子は一様な緑色の発光を示し、発光のピーク波長は530nmであった。この素子の発光特性を表-3に示す。

【0055】比較例3

有機正孔輸送層として芳香族ジアミン(D4)を用いた

表-3

素子	最大輝度 [cd/m <sup>2</sup> ]	V <sub>100</sub> [V]	発光効率 [lm/W]	L/J [cd/A]
実施例3	3550	11	0.54	1.58
比較例3	2350	12	0.27	1.06

V<sub>100</sub>: 輝度が100 [cd/m<sup>2</sup>]となる電圧

発光効率: 実用輝度(100 cd/m<sup>2</sup>)での値

L/J: 輝度-電流密度特性を直線で近似した時の傾きで、量子効率に対応した量

【0057】

【発明の効果】本発明の有機電界発光素子によれば、有機正孔輸送層が特定の芳香族ジアミンからなるため、熱的に安定な薄膜構造を有し、優れた発光特性を示す素子を得ることができる。従って、本発明による有機電界発光素子はフラットパネル・ディスプレイ（例えばOAコンピュータ用や壁掛けテレビ）や面発光体としての特徴を生かした光源（例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板、標識灯への応用が考えられ、その技術的価値は大きいものである。

こと以外は実施例3と同様にして有機電界発光素子を作製した。この素子の発光特性を表-3に示す。

【0056】

【表4】

る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における有機電界発光素子の一例を示した模式断面図。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2a、2b 導電層
- 3 有機正孔輸送層
- 4 有機発光層

【図1】

